

REMARKS

Claims 21, 26, 32, 33, 38 and 39 are now pending in the application. Claims 1-20, 22-25, 27-31, and 34-37 are cancelled. Claims 21, 26, 32, and 33 are currently amended. Claims 38 and 39 are new. Support for the foregoing amendment can be found throughout the specification, drawings, and claims as originally filed. The Examiner is respectfully requested to reconsider and withdraw the rejections in view of the amendments and remarks contained herein.

REJECTION UNDER 35 U.S.C. § 102

Claims 1-9, 19-21, 32, 33, and 37 stand rejected under 35 U.S.C. § 102(b) as being anticipated by Ishihara (JP 2003-050534; "Ishihara"). This rejection is respectfully traversed.

Production Method of a Laminated Holographic Medium

First, Applicant maintains that there is a difference between the present application and Ishihara, particularly in the step of merging a main body and a recordable body portion. In Ishihara, on or under the main body, each layer of the recordable body portion is applied or laminated, and the holographic medium is produced. Therefore, in Ishihara, after producing the holographic medium, a user conducts a holographic recording operation of, for example, an ID. In such a production method, there are various problems such as damaging data due to exposure and tampering of data. In the prior art, a solution for such a problem is known that uses a holographic fixing technique (such as UV curing). In other words, in the prior art, in

order to produce a recordable holographic medium, three production steps are necessary, "laminating a recordable body on the main body," "holographic recording" and "holographic fixing." Compared to the prior art, in the present application, the main body and the recordable body are independently produced, there is no holographic recording step, and "producing recordable body" and "combining main body and recordable body" are conducted. Hence, the present application has an advantage in which "holographic fixing" is not necessary. In addition, in the present application, it is not possible for the user to tamper with the data after combining. For example, if the user tries to forcibly tamper with the data, a state-like bubble or blister is caused at an area around a portion on which a recording laser is radiated because of heat caused by radiation, that is, the holographic medium is broken, and it is impossible to reproduce the medium. Therefore, it is possible to reduce the possibility of tampering with the data and damaging data. In addition, it is possible to achieve an improvement with regard to security against, for example, illegally copying. Therefore, as described above, an advantage of the present application is a simple recording step. In addition, the present application has an advantage of improved security because it is difficult to tamper with the data recorded in the holographic medium. Applicant asserts that Ishihara does not provide such advantages.

Materials for Recording (Selecting and Using Various Materials)

In Ishihara, regarding recording methods, a phenomena of changing a refractive index of the recording layer is explained, that is a holographic (diffraction grating) recording, for example, an optical recording operation on a photopolymer and a

magneto-optical recording on a magnetic thin film with perpendicular magnetization. However, there are various limitations on materials applied to such a recording method. For instance, pages 43-44 of the specification indicate:

(i) Upon working as the recording mark (transmitting the light), it is necessary that the core layer and the cladding layer have approximately same refractive indices ... (ii) It is necessary that it satisfies a condition that the refractive index or the transmittance is changed by radiating the light upon recording however the refractive index or the transmittance is not changed by radiating the light upon reproducing ... (iii) With respect to the new material for the recording layer, it is necessary to have an environmental resistance (thermal/chemical stability), and nonpoisonous/innocence, however it is needed to have no thermal expansion due to the energy of the light or ...

Applicant maintains that it is tremendously difficult and almost impossible to find materials that satisfy such limitations. In fact, there are various studies and researches with regard to a holographic memory applied to hologram recording. Regarding such studies and researches, even today, InPhase Technologies Inc. and Hitachi Maxcell, Ltd. state (a possibility of) a commercial release. For example, Applicant has attached to this response a Japanese document (including English summary, drawings and endnotes) entitled, "Development of recording materials for digital holographic data storage," Pioneer R&D, Vol. 11, No. 1 (2001). Even for researchers, it is not easy to find materials (for example, see "2. Development trend of recording materials for digital hologram memory"). There are several reports of experiments with successful examples, but they are experiments and are not successful in practical environments because of problems such as vibration, thermal expansion and cost. In consideration of such background and problems, in the present application, materials such as ink and paints are used as recording materials that can be easily obtained while avoiding

hologram materials that have low possibility. In fact, in the amended claims, there is no limitation on materials that requires special or unusual materials. Therefore, in accordance with the present application, it is possible to use materials that have better characteristics with regard to control of reflective index, selection of wavelength and a variety of applicable materials, and that are cost effective. In addition, the present application has an advantage in which it is easy to realize a method of the present application.

Hence, in the present application, both the recording method (production method) and the recording materials differ significantly from Ishihara. In addition, regarding realization, the present application is much simpler than Ishihara, and Applicant asserts that the present application has sufficient novelty and non-obviousness for allowance.

REJECTION UNDER 35 U.S.C. § 103

Claim 4 stands rejected under 35 U.S.C. § 103(a) as being unpatentable over Ishihara. This rejection is respectfully traversed.

Claim 4 having been cancelled, this rejection should now be rendered moot.

CLAIM AMENDMENTS

Applicant has amended the claims to include technical features of the production method and the recording medium. Specifically, the claims are amended based on the following portions of the specification: (1) pages 32-37 (“third and fourth embodiments of the medium”); and (2) pages 37-49 (“a first embodiment of the recording apparatus

and the recording method" and "a second embodiment of the recording apparatus and the recording method").

Applicant has cancelled claims 1-9 and provided claims of a production method and a medium obtained by using the production method. In other words, Applicant provides claims of both a production method of a storage medium in which after recording an identification information storing medium, a ROM type recording medium is adhered to the identification information storing medium and a storage medium produced in accordance with the production method.

Claim 21 is supported by FIG. 11. Applicant wishes to make clear that in claim 26 "the presence of brightness/darkness and the position of the reproduction beam, determined beforehand" corresponds to the recording layer. Claim 39 is supported by FIG. 29. Claim 32 is supported by FIG. 11 and is a claim which does not include the ROM portion of original claim 2.

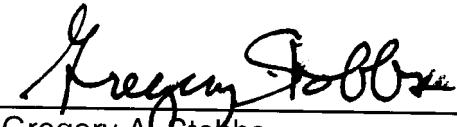
CONCLUSION

It is believed that all of the stated grounds of rejection have been properly traversed, accommodated, or rendered moot. Applicant therefore respectfully requests that the Examiner reconsider and withdraw all presently outstanding rejections. It is believed that a full and complete response has been made to the outstanding Office Action and the present application is in condition for allowance. Thus, prompt and favorable consideration of this amendment is respectfully requested.

If the Examiner believes that personal communication will expedite prosecution of this application, the Examiner is invited to telephone the undersigned at (248) 641-1600.

Respectfully submitted,

Dated: February 2, 2009

By: 
Gregory A. Stobbs
Reg. No. 28,764

HARNESS, DICKEY & PIERCE, P.L.C.
P.O. Box 828
Bloomfield Hills, Michigan 48303
(248) 641-1600

GAS/dec

ディジタルホログラムメモリー用記録材料の開発

Development of recording materials for digital holographic data storage

畠野 秀樹, 田中 覚, 山路 崇

Hideki Hatano, Satoru Tanaka, Takashi Yamaji

伊藤 善尚, 松下 元

Yoshihisa Itoh, Hajime Matsushita

要 旨 当社がこれまで文部科学省無機材質研究所と共同で進めてきた、ホログラムメモリー用定比組成LiNbO₃単結晶の開発をメインに、最近のホログラムメモリー用記録材料の進展についてレビューする。筆者らは、従来のLiNbO₃単結晶材料における問題点を明確にするとともに、LiNbO₃の不定比制御技術により新たなブレークスルーを見いだした。不定比を制御して育成した定比組成LiNbO₃においては、従来の一致溶融組成結晶に比べさまざまな物性を改善した。その結果、これまで最大の課題とされてきたメモリーの不揮発化を達成し、さらに紫外光の照射によって選択的に光初期化が行える新記録方式、"PREX"を開発した。

Summary We review recent developments in recording materials for digital holographic data storage. We especially demonstrate new features obtained by using single crystal stoichiometric lithium niobate (LN) newly developed by the collaboration between Pioneer and NIRIM. The stoichiometric LN has many superior characteristics compared to the conventional congruent LN originating from its reduced nonstoichiometric defect density. By using stoichiometric LN we resolved a long-standing issue of destructive readout, and we developed a promising new recording method "PREX", in which selective initialization and selective re-writing can be achieved by all-optical means.

キーワード： ホログラムメモリー, データストレージ, 多重記録, ホログラム記録材料, ニオブ酸リチウム, 不定比欠陥, 定比組成, Tb添加, フォトリラクティブ効果, フォトクロミズム, 2色ホログラム, 不揮発再生

1. まえがき

高速情報ネットワークの構築が進み、ビデオオンデマンド配信などにより大容量のディジタル情報が高速にやりとりされる時代が現実のものとなりつつあり、ホームサーバー、超大容量ビデオサーバー、ビデオアーカイバルメモリーなどに用

いる高速大容量ストレージに対する社会的ニーズが加速度的に増大している。原理的に大容量で、高速回転や高度なサーボ機構を使わずに高速のデータ転送が可能なホログラムメモリーが次世代ストレージの可能性のひとつとして新たに注目されている。

体積ホログラムに情報を多重記録して保存するという3次元ストレージの概念は1963年、Polaroid社のHeerdenによって提案された⁽¹⁾。デジタルホログラムメモリーは図1に示すように、2値化された画像のホログラムを多重記録するという原理に基づいており、

- (1)記録の3次元性に基づく大容量
- (2)2次元ページ単位での入出力による高速データ転送
- (3)高速アクセス

といった基本的な特長を備えている。原理的には、1Tbit/cm³以上の記録密度と1Gbit/s以上の高速データ転送が可能である。

アイディア提案から30年以上も経過してホログラムメモリー開発は新たな展開を示した。特に米国では1994-95年から約5年間、DARPA(国防総省)の支援の基に2つのコンソーシアム(PRISM: Photorefractive Information Storage Materials projectとHDSS: Holographic Data Storage System project)が活発に活動し、ホログラムメモリーシステムの実用化を目指した研究を行っていた。最近のホログラムメモリー研究をまとめた文献を引用しておくので参考にされたい⁽²⁾。

当社では、米国でのコンソーシアムの活動とほ

ぼ時期を同じくして、ホログラムメモリーの研究開発を開始した。米国コンソーシアムの最大の目的の一つがそうであったように、当社もホログラムメモリーシステム実用化のキーとなるのが記録材料との判断から、記録材料の開発を最大のターゲットとして進めてきた。そのために、当社では文部科学省無機材質研究所(以後、無機材研と略記、2001年4月から物質・材料研究機構となっている)と共同研究を行って、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃、以後LNと略記する)の性能改善に取り組んできた。その結果、筆者らは実用化への可能性を開くブレーカスルーを見いだした。本稿では当社の研究成果の紹介を中心に、最近のホログラムメモリー用記録材料開発のトピックについてレビューする。

2. デジタルホログラムメモリー用記録材料の開発動向

1990年代に入ってからのホログラムメモリーシステム開発は、デジタル技術を取り込んで大きく進歩した。コンシューマ用電子機器発展の恩恵を受け、システムを構築する基本デバイス(小型レーザ、液晶空間光変調器、2次元光検出器)や画像処理コンピュータなどのデジタル機器にお

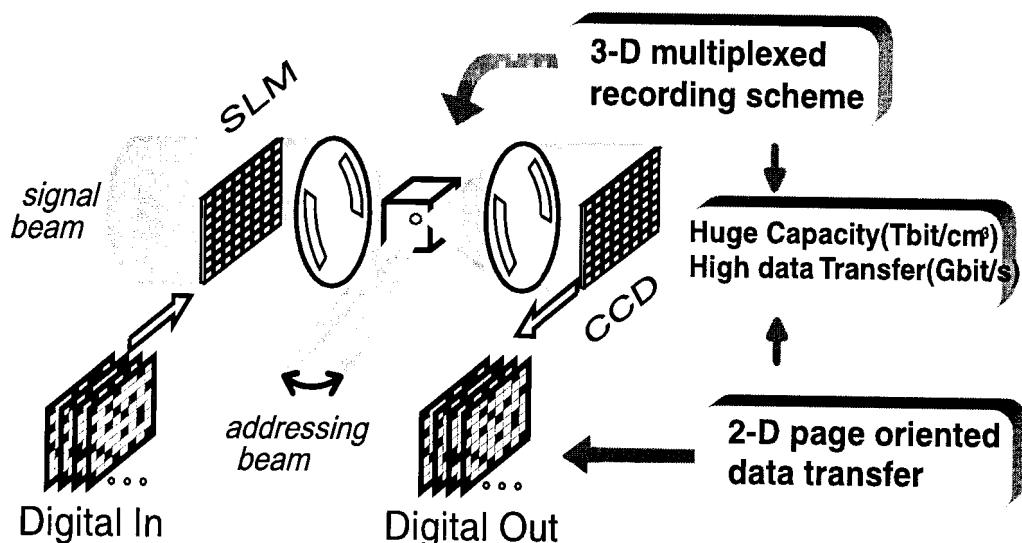


図1 デジタルホログラムメモリーの記録再生原理

いて大幅に性能改善と低価格化が実現し、秒速1ギガビット程度のデータ転送のためのインフラが整備された。またシステムを構築する要素技術（多重記録方式、ノイズやクロストークの解析と低減化技術、システムの符号化、エラー訂正など）も体系化された。これらの技術を集積し、ホログラフィックメモリーの機能をデモンストレートするためのシステムが多く機関から発表されるようになった。しかしながら製品レベルでの完全なシステムは実現できていない。その最大の理由の一つは、すべての条件を満足する記録材料が見出されていない点である。

記録材料へ求められる性質は、(A)情報をストレージする光に対して高い感度を有すること（弱い光でも照射した部分の屈折率が瞬時に変わること）、(B)情報を読み出す光に対しては、ストレージした情報が消えないこと（不揮発性）が要求され、しかも、(C)必要とあれば、一瞬のうちにすべての情報を消し去ることも必要である。これらはある意味ではお互いに矛盾する性質で、実現は容易ではない。加えて、低コスト、保存安定性などが必要である。これらを同時に満足する完全なメディアは現在のところ存在しない。現在のところ、大きく分けて以下の2系統の記録材料が開発されている。

2.1 フォトポリマー

フォトポリマーは有機高分子記録材料であって、ディスクに適したWORM型メディア（Write Once Read Manyの略、追加記録のみで消去や書き換えはできない方式）である。米国のコンソーシアムが途中で開発方向をフォトリラクティブ結晶からフォトポリマーに転換したこともあり、フォトポリマー材料は最近の数年間で大幅に性能が改善された。Polaroid社とLucent社（Bell研）が各自の材料を開発した。そのポイントは、数100ミクロンの厚さで光学特性に優れ、記録に伴う収縮を低減することに成功した点にある。その結果高い光感度と高い体積記録密度が両立できた。フォトポリマーにおいては、シフト多重法とよばれる、メディアを動かしながら順次ホログラムを多重記

録する記録方法が適している。シフト多重の改良版として、参照ビームの位相面をランダム位相マスクで、ある規則に基づいて変調することでページ間クロストークが低減し、多重記録性が大幅に向上了。位相相関多重法と呼ばれる方法である。現在平方ミクロンあたり45～55ビットの記録密度が得られている。Stanford大学では、Polaroid社の材料を用いて5インチディスクで約1Tbit相当の記録容量と1Gbit/sのデータ転送速度での記録再生を行った。

2.2 フォトリラクティブ単結晶

フォトリラクティブ材料は消去再書き込みが可能な媒体であり、ホログラムメモリーの開発当初から、もっとも有力視されてきた⁽³⁾。フォトリラクティブ効果は、不純物や欠陥に起因する深いトラップ準位（フォトリラクティブ中心）の存在する電気光学物質に光を照射したときに生じる現象である。フォトリラクティブ中心が光イオン化され、その際に生成された自由キャリアが拡散、外部電場、光起電力効果などにより移動したのち再結合し、その結果、光の強度分布に対応した空間電荷分布が生じる。これが電気光学効果により屈折率変化を引き起こす。ホログラム記録材料としての特徴は、屈折率が変化する位相型ホログラムであり、吸収率が変化する振幅型ホログラムより高い回折効率が期待できること、現像処理を必要とせず、干渉縞を照射するだけで回折格子を書き込むことができること、1度記録されたホログラムはある時間保持できることなどがあげられる。

通常厚い結晶（数mm～cm）を用い、一方所に多くのページを多重する使い方をする。多重したページは参照光を振るだけで高速にアクセスできる。ただし、現在の結晶の実力として一方所に多重できる容量は数GBから数10GBにとどまり、さらに容量を上げるために空間多重を併用する。

フォトリラクティブ材料としては、LN単結晶が代表的な材料である。これについては以下の節で詳細に議論する。他にSBN単結晶も候補であるが、メモリーの不揮発化にめどがついていない。

3. 定比組成LiNbO₃単結晶の開発

3.1 ホログラム材料としてのニオブ酸リチウム

LN単結晶(通常はFeを添加して使用)はAshkinら⁽⁴⁾によりフォトリフラクティブ効果が発見され, Chenら⁽⁵⁾によりその体積ホログラム記録への応用が提案されて以来, 書き換えが可能なホログラム記録媒体としての最有力候補とされてきた。LNは量産が可能で, 光学的な特性に優れた大きな結晶が容易に得られるメリットは大きい。LNは数あるフォトリフラクティブ材料の中で一番保持時間の長い材料であり, ホログラムメモリーシステムの評価にはほとんどこれが用いられてきた。

しかしながら, LNには, 再生劣化(情報の揮発性のこと)で, 再生を続けるに従い徐々に情報が劣化する問題。破壊読み出しとも呼ばれる), 光ダメージ(記録時あるいは再生時に不必要に光を吸収し, 再生光にひずみを生じる問題), 熱処理に伴い導電率が上昇してストレージ寿命が短くなるなどの問題点を抱えている。また本質的に記録時間が長く, 高感度化は基本的な課題であった。

すでに述べたようにフォトリフラクティブ効果を使ったホログラム記録においては, 記録光と参照光で作られる干渉縞の明るい部分で生じた電荷を暗部に輸送し, その結果得られる電荷分布を蓄積して記録するものである。図2において, 従来のFe添加LNを用いた単色記録(記録再生に用いる1種類の光源のみを用いる記録法)におけるホログラム記録時の電荷移動過程を考えてみよう。LN内においては, Feは2価(Fe²⁺)あるいは3価(Fe³⁺)のいずれかの状態として存在する⁽³⁾。2価のFeイオンの濃度に比例して記録再生波長域(通常波長488~532nm)における光の吸収を生じる。通常結晶内には, 電荷のドナーとなるFe²⁺(光吸収中心)とアクセプタとなるFe³⁺(深いトラップ準位)が, 結晶育成時に添加されるFeの添加量と結晶育成後の熱処理によって, 適切な割合にコントロールされて存在している。記録光照射でFe²⁺サイトから電子が励起され, 空間をドリフトした後, Fe³⁺サイトにトラップされるのが記録過程である。つまり記録過程はFe²⁺とFe³⁺の空間的な再配列過程

である。明部から暗部へ電荷の移動が, フォトリフラクティブ効果のスピードを決定する。LNにおいては, フォトリフラクティブ材料の中でもキャリアの移動度が小さく, そのため記録速度が遅いことが指摘されている。

再生時には, 均一な参照ビームで結晶が照射されるため, トランプされた電子が再励起され, ホログラム強度は徐々に減衰する。これが再生劣化のメカニズムである。また記録再生を問わず, 2価のFeは存在し, これが記録再生光に対する不要な吸収を発生するため, 光起電力効果による光ダメージが発生する原因をも作り出していることになる。LNを用いた従来の記録法における問題点は, 本質的にこのようなFeの単一準位に起因していることは明白である。

LNの再生劣化に対する対策として, 160°C程度の高温で熱定着を行い, 常温では光に不活性なプロトンの格子に変換して記録する方法が試みられた。しかし熱定着法はリアルタイムで行うことができず, 結果的に書き換えが可能で高速再生可能な大容量ROMという限定的な用途にしか向かない。

3.2 LNの不定比欠陥

このような, 従来の単一準位を用いた単色記録における問題点を解決するためには, 結晶内に多準位系マルチカラー(多波長)記録を行うのが有効と思

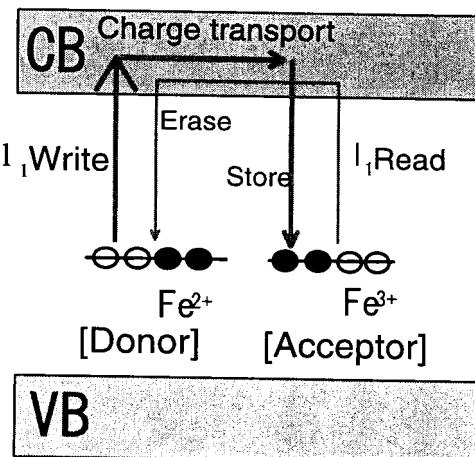


図2 従来のFe添加LiNbO₃における
記録再生に伴う電荷移動の模式

われる。しかしながら、多準位系をLN内に最適に構築すること、すなわち深さの異なるエネルギー準位を導入し、それらの準位の密度やキャリア寿命などを制御することは必ずしも容易ではない。

これまで工業的に使われてきた引き上げ単結晶法でLN単結晶を育成する場合は、育成する結晶と融液の組成が一致していないと均一の単結晶は育成できない。この組成は一致溶融組成と呼ばれ、Li:Nbの比がおよそ48.5:51.5である。従来からホログラムメモリーのシステム検討に使われてきた結晶も一致溶融組成LNであった。この一致溶融組成LN単結晶は、組成のずれに起因して数%におよぶ不定比欠陥(アンチサイト欠陥や陽イオン空位)を含んでいる。多量の欠陥の存在は、多くの場合キャリアの再結合中心(格子緩和などでのキャリアの消滅過程を含む)を生み、フォトリフラクティブ過程における中間生成キャリアの寿命の制御を困難にするなどせっかく導入したエネルギー準位を不活性化させてしまう。

そもそもフォトリフラクティブ効果は、光励起、光キャリアの輸送、キャリア再結合、電気光学効果、光起電力効果など多くのプロセスが複合して生じる現象であるため、本質的に材料の構造や固有の欠陥に依存する。しかしながら、フォトリフラクティブ効果と不定比欠陥との関係は最近まで明らかにされてこなかった。最近になって、2重るつぼ法など不定比組成を制御して単結晶を育成するための新技術が開発されることにより、定比に近い組成(Li:Nbの比が1に近い組成)のLNの評価が可能となり、従来の一致溶融組成LN致溶融組成LNとは異なるすぐれた物性を示すことが明らかになってきた。

3.3 定比組成LNの開発

無機材研では、結晶育成時に不定比欠陥を制御し、直径2インチ以上のサイズの定比に近い組成のLN単結晶を育成する技術を確立している⁽⁶⁾。すでに述べたように従来の引き上げ法では均一な組成の結晶引き上げは不可能であるため、原料供給を伴う二重るつぼ法などの新規な結晶育成法が開発された。育成された結晶の組成はLi:Nb比が

49.7:50.3ときわめて定比に近く、この結晶(以後定比組成LNと略記する)は従来の一致溶融組成LNに比べて様々な物性上の改善がみられることが分かってきており、ホログラム応用のほかに、非線形光学応用やドメインの制御を用いた光通信分野への応用などへの展開が期待されている⁽⁷⁾。

定比組成LNでは、一致溶融組成LNに比べて、不定比欠陥密度が1桁から1.5桁低減したことが分かっている。定比組成LNによって改善した、ホログラム応用上重要な物性上の特徴を以下に列記する⁽⁸⁻⁹⁾。

- (1)構造敏感性の増加：これにより、不純物やネイティブな欠陥の作用が敏感に働くようになり、多準位系を有効に機能させることが可能である。
- (2)光学バンドギャップの増加：光吸収端が20nm程度短波長側にシフトする。
- (3)電気光学効果の増大：異常光線に対する線形電気光学係数(r_{33})が20%増大する。常光線に対する係数(r_{13})は変化しない。
- (4)光導電率の増加：欠陥の低減に伴うキャリア移動度の増大に起因するものと考えられる。
- (5)熱力学的に安定な相であるため、光散乱に寄与する散乱中心などが熱処理時に形成されにくく。

これらの特徴をホログラムメモリーの性能改善に生かした例を以下の章で述べる。

4. 定比LNのホログラムへの応用

4.1 単色ホログラムにおける性能改善

筆者らは、鉄を添加した定比組成LNを用いた単色ホログラムによるデジタルホログラム記録を試みた⁽¹⁰⁾。検討の主眼は、定比組成LNを異常光で用いることによる記録感度向上の可能性探索であった。さきに述べたように、定比組成LNその熱力学的安定性に起因して、光散乱中心になる欠陥が本質的に生じにくく、従来のCLNではファニングなどのために使用できなかった異常光が使用可能である。異常光の使用により、定比組成で大きくなる r_{33} を用いることになり、光導電率も増大

するため従来の一致溶融組成 LN を用いた場合に比べて 10 倍ほど記録速度が速いホログラムメモリーが得られたが、実用上に求められる仕様にはまだ遠く、また読み出し中にメモリーが揮発する問題の解決は得られなかった。

4.2 バイポーラン方式2色ホログラム

Fe 添加 LN における破壊読み出しの対策として、結晶内に複数の準位を形成して、複数の波長の光源を用いて記録再生するマルチカラーホログラムの手法が有効であることはすでに述べた。実は多フォトン過程を用いたメモリー不揮発化に対する取り組みは、すでに 1974~1976 年に Linde ら⁽¹¹⁻¹²⁾によって試みられている。この方式では記録時に仮想的な準位あるいは、添加元素の作る準位を介した 2 フォトン励起により、ホログラムを形成し、再生時にはシングルフォトン再生を行うため、再生劣化がないというものである。その後いくつかの改良があったが、中間準位におけるキャリアの寿命がナノ秒オーダと非常に小さかったため、パワーの大きなパルスレーザ書き込みを余儀なくされ、実用からはかけ離れたシステムであった。

最近 Stanford 大学や IBM などで行われた、バイポーランによる 2 色ホログラム記録は、定比に近い組成の LN を用いることでマルチフォトン記録の感度を大幅に改善した手法として興味深い

方法である⁽¹³⁻¹⁴⁾。バイポーランによる 2 色ホログラム記録の電荷移動のモデルを図 3 に示す。本方式においては、ゲート光と呼ぶ、記録光よりエネルギーの大きな光を記録時のみ記録光と同時に照射する。ゲート光は、それが照射されている間だけバイポーラン準位を励起して、メタステーブルな電荷を浅いトラップ準位に形成する。記録光はこの一時的な電荷を使ってホログラムを形成する。再生時はゲート光を照射しないため不揮発となる。この技術のポイントは、定比に近い組成の LN を還元処理して用いることで、メタステーブルな準位における電子の寿命が数 10 ~ 数 100 ms まで増大し、記録感度の大幅な向上がはかられた点にある。しかしバイポーラン方式では、結晶のストイキオメトリーと還元熱処理の微妙な制御が必要であるうえに、還元しすぎで Fe に起因した好ましくない光吸収の増加や導電率の上昇に起因した保存寿命の低下などを引き起こすこともある。本来ネイティブな欠陥を用いており性能改善には限界があると考えられている。

4.3 LN におけるフォトクロミズム(光による Fe のイオン化状態制御)

筆者らは、Tb と Fe を共ドープした定比組成 LN (SLN) が、紫外光(波長 313 nm) 照射で着色し、可視光照射で消色する、可逆的なフォトクロミズムを示すことを見出した⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。実験した Tb の添加量は 20 ~ 200 ppm, Fe の添加量は 0.6 ~ 40 ppm の範囲である。図 4(a) は着色時および消色時の光透過スペクトルの例を示したものである。EPR などによる検討から、フォトクロミズムに関与する電子遷移のメカニズムが解明された⁽¹⁷⁾。その模式を図 4(b) に示す。すなわち着色過程は、紫外光によって UV 中心から励起された電子が、伝導帯を介して Fe^{3+} のサイトにトラップされ、 Fe^{2+} に変わる電子遷移、すなわち光還元反応であり、消色過程は Fe^{2+} 準位から電子が励起されて UV 中心にもどる逆の過程である。 Fe の準位にトラップされた電荷は、光照射がない限りは室温で少なくとも数年以上の寿命を有し、きわめて安定である。また興味深いことに、これらの着色、消色過程での電子遷移は浅いト

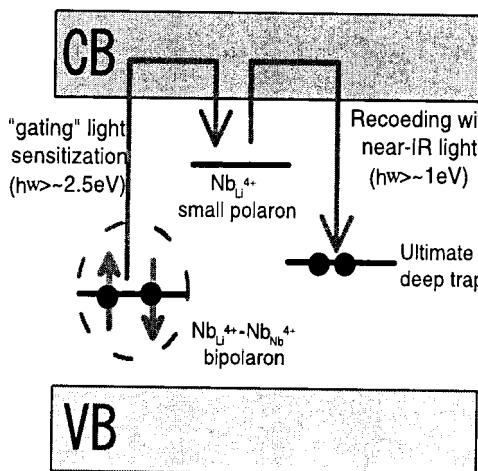


図 3 バイポーランを用いた 2 色ホログラムにおける電荷移動の模式

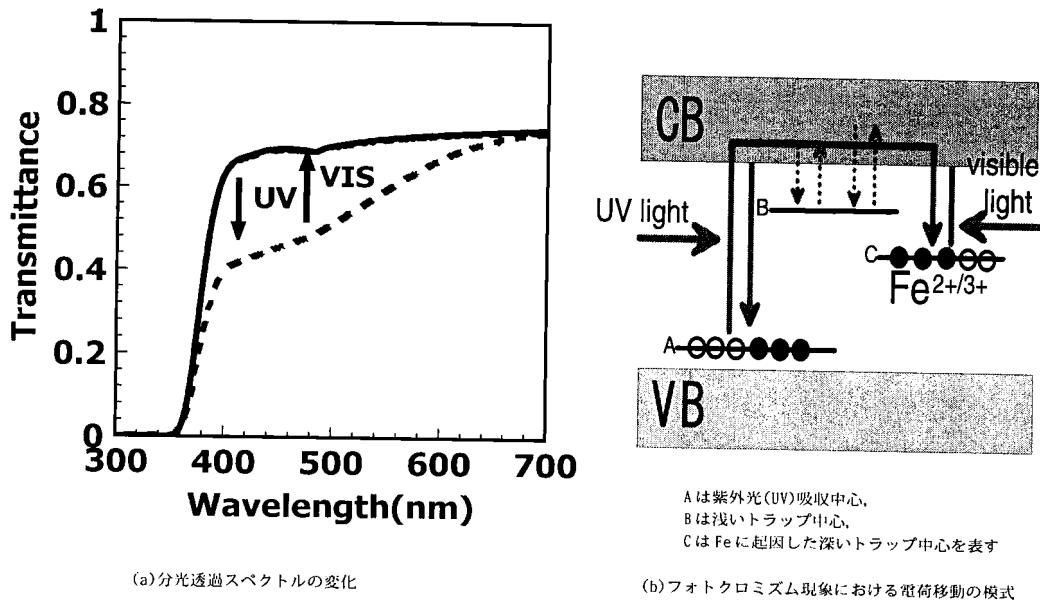


図4 TbとFeを添加した定比組成LiNbO₃におけるフォトクロミズム

ラップ準位を介して行われること、さらに深いトラップ準位における電子寿命は、Fe添加量の増加にしたがって減少し、数秒から数msの範囲でコントロールできることがわかった。この短寿命の深いトラップ準位は、2色記録におけるメタステーブルなトラップとして利用できる。またこの結晶は、バイポーラロン方式のような厳密な還元熱処理は不要であり、as-grown状態や酸化熱処理を行った状態で使用することができる点は大きなメリットである。

4.4 紫外光ゲート2色記録

この結晶に波長313nmの紫外光(ゲート光)でUV中心から電子を励起し、上述の深いトラップ準

位に一時的に生成された電荷を用いて、波長850nmのレーザ光を書き込み光としてホログラムを形成することで、再生劣化のきわめて少ない2色ホログラムを記録することができた⁽¹⁶⁾。本方式の電子遷移のモデルを図5(a)に示す。記録感度は0.01～0.02cm/Jとバイポーラロン方式と同等であった。本方式を用いて1ページ384×256ビットのデジタルホログラムの記録再生を実際にを行い、2×10⁻⁵のオーダの良好なビットエラー率が得られた⁽¹⁸⁾。ホログラムを記録後、記録時と同一強度の参照光で約4時間の連続再生(加速試験)を行い、ビットエラー率、回折効率とも劣化はほとんどみられず、不揮発性に優れていることを確認し

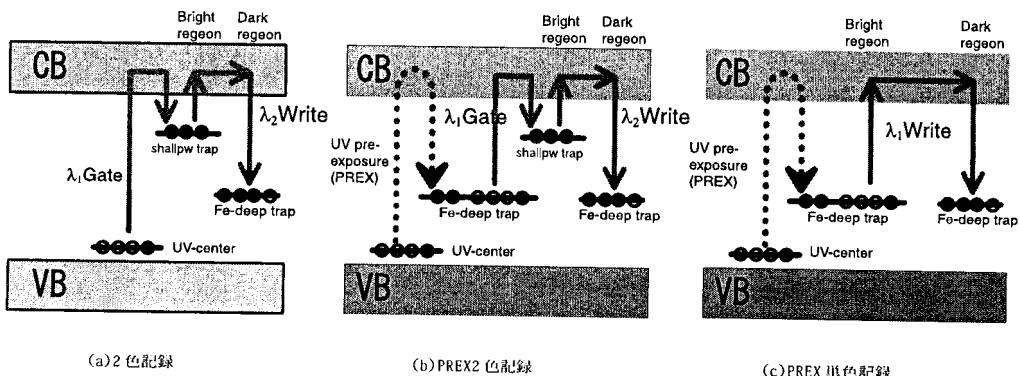


図5 TbとFeを添加した定比組成LiNbO₃における3種類のホログラム記録方式の電荷移動に関する模式

た。ただし本方式はゲート光のフォトンエネルギーが大きいため多重記録には向きである。

4.5 PREX記録

さらに筆者らは、紫外光(313nm)の照射によりあらかじめ着色させた状態からホログラムを記録する方式を新たに開発した。これを“PREX”記録(PREXはpre-exposureの略)とよぶことにする。これは紫外光の光還元作用で深いトラップ準位(Fe³⁺)に蓄積された電荷をリソースとして使い、記録完了後結晶は透明になる(消色過程に相当)ため、従来の記録法にはない以下のような特長がある。

- (1)熱を使わず、すべて光のみで記録/再生、消去が行える。
- (2)選択的に部分初期化(つまり光感度の生成)が可能である。
- (3)不揮発再生(PREX2色記録)、準不揮発再生(PREX単色記録)が可能である。
- (4)記録完了後透明になるため光ダメージがない。

PREX2色とPREX単色の構成が可能である。PREX2色記録は、紫外光プレ照射後、可視光(400~600nm程度)をゲート光とし、近赤外の記録光で2色記録を行うものである⁽¹⁹⁾。今回の実験では記録光として850nmを用いた。PREX2色記録における電荷移動のモデルを図5(b)に示した。筆者らは、PREX2色記録法がホログラムの多重性に優れていることを見いだした。PREX記録においては、紫外光照射によって一時的にFeのトラップ準位に蓄積した電荷を使ってホログラムを形成するため、記録の間に有効な電荷密度がダイナミックに変化する。筆者らはこのPREX特有の電荷移動を考慮した多重記録法を開発し、100ページの均一強度のホログラムを角度多重記録することに成功した⁽¹⁹⁾。角度多重したホログラムを記録時と同一強度の参照光で連続再生(加速試験)を行い、データの揮発性の推定を行ったところ、毎秒1Gbitの情報の転送を想定した再生状態に換算すると、出力が半減するまでの読み出し回数は8000万回程度にも相当するという良好な非破壊再生能力を示した。

PREX単色記録は、紫外光プレ照射後、可視光の記録光でFeのトラップのチャージを直接励起し

て記録するものである⁽²⁰⁾。PREX単色記録における電荷移動のモデルを図5(c)に示した。記録方式は従来のFe添加LNの単色記録と類似であるが、記録を十分に行なったあとでは結晶は透明になるため、従来の単色記録に比べて、再生劣化しにくくなること(準不揮発再生)や光ダメージがないという大きなメリットがある。

筆者らはPREX単色記録方式によるデジタル信号の記録再生システムを開発した⁽²¹⁾。図6(a)はその写真である。記録再生には波長532nmの固体レーザを使用している。本記録再生システムを用いて動画ファイル(Windows AVI形式、約2Mバイト)を記録再生した。図6(b)がその1フレームの写真である。

5.まとめ

これまで述べてきたように、定比組成ニオブ酸リチウム(LN)単結晶は従来の記録材料における諸課題を解決するためのブレークスルーとなる糸口を与えてくれた。実用レベルの性能を得るために今一步の改善が必要であるが、不定比制御はそのキーとなるものと考える。

本稿で筆者らは、新規に開発したTbとFeを共ドープした定比組成LNにおけるフォトクロミズム現象とそれを利用した新しいホログラム記録方式“PREX”について述べた。これらの技術は、LNの実用化をはばんできた再生劣化や光ダメージの問題を解決するものである。これはLN中のFeイオンの酸化還元状態を、光の照射によって自由自在にコントロールすることによって可能になった技術である。これまで、200°C程度での熱処理によって行っていたメモリーの初期化プロセスを、熱を用いずに光のみで行うことを可能にしたという意味でも画期的である。これは紫外光を所定のセクタサイズに集光することで、任意のセクタを自由に初期化ならびに書き換えを行うことが可能であることを示している。PREX記録の多くのメリットは、構成の複雑さや記録光感度とのトレードオフの関係にある。とはいえ、レーザ光源や紫外光光源のコンパクト化、低廉化は将来的には解決されるもの

と期待される。

30 年も前に原理提案され、一時忘れ去られていたかのようなホログラムメモリーが復活しようとしている。この間ホログラムメモリー技術は多くの研究者を魅了し、いくたびかのブームが作られた。そのたびにニオブ酸リチウム単結晶は、システムのテスト用に使われてきたが、製品化されることにはなかった。ここにきて、定比組成 LN は 30 年の歴史を塗り替えるかもしれない。

これを機会に、有用なアプリケーションへの応用が進むことを期待するものである。ホログラフィックメモリーの動作は位相共役なアナログ画像の多重記録である。位相共役再生法により光学系がはるかにコンパクトにできる可能性がある。また記録した多くの情報の中から、ビット毎の対照ではなく、曖昧検索を高速に行うというデータマイニング機能も注目される。デバイスは MEMS (Microelectromechanical Systems) 技術の応用などにより小型化が可能になるであろう。ホログラムメモリーの競合相手となるストレージデバイスの分野は日進月歩で進歩している。これらの競合デバイスとの競争にも勝たねばならない。いまがまさに正念場といえよう。

6. 謝辞

ここで紹介した研究成果は、科学技術庁無機材質研究所(現在は物質・材料研究機構)との共同研究の中で得られたものである。とくに同研究所第 13 研究グループの北村健二総合研究官、古川保典主任研究官(現在株式会社オキサイド社長)、竹川俊二主任研究官、李明奎博士には、単結晶育成と基礎的結晶評価に関して全面的に協力をいただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- (1) P. J. van Heerden, "Theory of optical information storage in solids", *Appl. Opt.*, Vol.2, 393-400(1963).
- (2) *Holographic Data Storage*, eds. H. J. Coufal, D. Psaltis, and G. T. Sincerbox (Springer-Verlag, 2000).
- (3) *Photorefractive Materials and Their Applications I*, eds. P. Guenter and J. -P. Huignard (Springer-Verlag, 1988).
- (4) A. Ashkin, G. D. Boyd, D. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 9, 72 (1966).
- (5) F. S. Chen, J. T. LaMacchia, and D. B. Fraser, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 13, 223(1968).
- (6) 北村健二, "強誘電体光学単結晶のブレイクスルー-不定比欠陥の制御-", *応用物理*, Vol. 69, 511(2000).

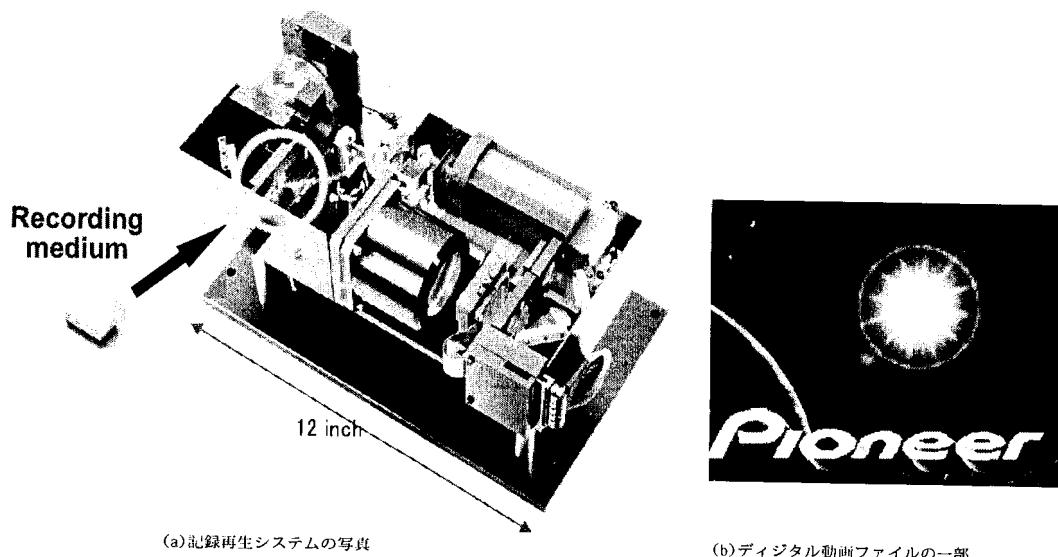


図 6 試作したホログラムメモリー記録再生システムと記録再生したデジタル動画ファイルの一部

(7) 北村健二, 竹川俊二, 古川保典, 中村 優, "21世紀通信情報技術を支える光機能単結晶材料-単結晶の欠陥制御と特性の改善-", マテリアルインテグレーション Vol.13, No.8, 3-10(2000).

(8) K. Kitamura, Y. Furukawa, S. Tanaka, T. Yamaji and H. Hatano: "Improved properties of stoichiometric lithium niobate for holographic data storage material", Proceedings SPIE, Vol. 3291 p115-119(Jan. 1998).

(9) Y. Furukawa, K. Kitamura, S. Takekawa, K. Niwa, and H. Hatano: "Improved properties of stoichiometric LiNbO_3 for Electro-optic applications", J. Intelligent Material System and Structures, Vol.10, p.470(2000).

(10) H. Hatano, T. Yamaji, S. Tanaka, Y. Furukawa and K. Kitamura: "Investigation of the oxidation state of Fe in stoichiometric Fe:LiNbO_3 for digital holographic recording", Japan. J. Appl. Phys. Pt. 1, Vol. 38 (1999) No. 3B, 1820-1825.

(11) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers : "Multiphoton photorefractive processes for optical storage in LiNbO_3 ", Appl. Phys. Lett., Vol.25, pp. 155-157(1974).

(12) D. von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers : "Optical storage using refractive index changes induced by two-step excitation", J. Appl. Phys. , Vol. 47, pp. 217-220 (1976)

(13) L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, and R. R. Neurgaonkar: "Photorefractive Materials for Nonvolatile Volume Holographic Data Storage", Science Vol. 282 (Nov 6), pp. 1089-1094 (1998).

(14) H. Guenther, R. M. Macfarlane, Y. Furukawa, K. Kitamura, and R. Neurgaonkar : "Two-color holography in reduced near-stoichiometric lithium niobate", Appl. Opt. Vol. 37, pp. 7611-7623 (1998).

(15) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura and H. Hatano: "Photoinduced charge transfer in near-stoichiometric LiNbO_3 ", J. Appl. Phys. Vol.87(2000) 1291-1294.

(16) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, Y. Uchida, K. Kitamura, H. Hatano and S. Tanaka: "Photochromic effect in near-stoichiometric LiNbO_3 and two-color holographic recording", J. Appl. Phys. Vol. 88, p. 4476(2000).

(17) M. Lee, I. G. Kim, S. Takekawa, Y. Furukawa, Y. Uchida, K. Kitamura, and H. Hatano: "Electron Paramagnetic Resonance Investigation of the Photochromic Effect in Near-Stoichiometric LiNbO_3 with Application to Holographic Storage", J. Appl. Phys.(to be published).

(18) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura, H. Hatano and S. Tanaka: "Nonvolatile two-color holographic recording in Tb-doped LiNbO_3 ", Appl. Phys. Lett. Vol. 76(2000), 1653.

(19) H. Hatano, S. Tanaka, T. Yamaji, M. Lee, S. Takekawa, and K. Kitamyra: "Nonvolatile hologram storage in near-stoichiometric $\text{LiNbO}_3\text{:Tb,Fe}$ ", in Advances in Photorefractive Materials, Effects and Devices, 2001 TOPS Vol. 62(to be published).

(20) M. Lee, S. Takekawa, Y. Furukawa, K. Kitamura, H. Hatano: "Quasi-nondestructive holographic recording in photochromic LiNbO_3 ", Phys. Rev. Lett. Vol. 84, (2000) 875-878.

(21) パイオニア株式会社 報道資料(2000年9月21日): <http://www.pioneer.co.jp/press/release203-j.html>.

著 者

畠野 秀樹(はたの ひでき)

a. 研究開発本部総合研究所研究統括部マテリアル研究グループ
b. 1978年4月
c. 光磁気動画記録装置, 投射型ディスプレイ素子などの研究開発を経て, 現在体積ホログラムメモリーの研究に従事。工学博士。

田中 覚(たなか さとる)

a. 研究開発本部総合研究所研究統括部マテリアル研究グループ
b. 1988年4月
c. ディスプレイ素子の研究, CD-R, R-LD, DLDなど光ディスク用記録媒体の研究開発を経て, 現在体積ホログラムメモリーの研究に従事。

山路 崇(やまじ たかし)

a. 研究開発本部総合研究所研究統括部マテリアル研究グループ
b. 1988年4月
c. 投射型ディスプレイ素子の研究開発を経て, 現在体積ホログラムメモリーの研究に従事。

伊藤 善尚(いとう よしひさ)

a. 研究開発本部総合研究所研究統括部マテリアル研究グループ
b. 1979年4月
c. 光ピックアップおよび周辺システム, 投射型ディスプレイ装置, SHGブルーレーザ, 有機ELフルカラーディスプレイの研究開発を経て, 現在体積ホログラムメモリーの研究に従事。

松下 元(まつした はじめ)

a. 研究開発本部総合研究所研究統括部マテリアル研究グループ
b. 1987年4月
c. DAT用磁気ヘッド, 投射型ディスプレイ装置の研究開発を経て, 現在体積ホログラムメモリーの研究に従事。